PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

09-268283

(43) Date of publication of application: 14.10.1997

(51)Int.CI.

C09K 11/06

(21)Application number: 09-007113

(71)Applicant:

TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing:

20.01.1997

(72)Inventor:

TAMANO MICHIKO ENOKIDA TOSHIO

(30)Priority

Priority number: 08 12488

Priority date: 29.01.1996

Priority country: JP

(54) LUMINESCENT MATERIAL FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT AND ORGANIC **ELECTROLUMINESCENT ELEMENT USING THE SAME**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a luminescent material for organic electroluminescent elements which can attain high intensity and high luminous efficiency with high reliability and reduced luminescent deterioration and to provide an organic el ctroluminescent element using the same.

SOLUTION: This luminescent material for an organic I ctroluminescent element is represented by the formula (A to B are ach an alkyl group, a monocyclic group, a condensed ring group; A and B or C and D are incorporated to form a heterocyclic ring group having a nitrogen atom as a binder). A luminescent layer or an organic thin layers containing the luminescent layer is formed between a couple of electrodes to provide the objective organic electroluminescence element.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] [Kind of final disposal of application other than the xaminer's decision of rejection or application converted

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

r gistration]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Dat of requesting appeal against examiner's decision of r j ction]

[Date of xtinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号

特開平9-268283

(43)公開日 平成9年(1997)10月14日

(51) Int.CL*

織別起号 庁内整理番号 PΙ

技術表示箇所

CO9K 11/06

CO9K 11/08

Z

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 22 頁)

(21)出顧番号

特顧平9-7113

(22)出頭日

平成9年(1997)1月20日

(32)優先日

(31)優先権主張番号 特額平8-12488 平8 (1996) 1 月29日

(33)優先權主張国

日本 (JP)

(71)出顧人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京播2丁目3番13号

(72) 発明者 玉野 美智子

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ

ンキ製造株式会社内

(72)発明者 復田 年男

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ

ンキ製造株式会社内

有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセ (54) 【発明の名称】 ンス孝子

(57)【要約】

【課題】 高輝度で高発光効率が可能であり、発光劣化 が少なく信頼性の高い有機エレクトロルミネッセンス素 子用発光材料およびそれを使用した有機エレクトロルミ ネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 一般式[1]で示される有機エレクトロ ルミネッセンス素子用発光材料。一対の電極間に発光層 もしくは発光層を含む有機化合物薄膜層を形成してなる 有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が 一般式[1]または一般式[2]で示される化合物を含 有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式[1]

[11]

【式中、AないしDは、アルキル基、単環基、縮合多環

基. AとBもしくはCとDが一体となって窒素原子を結 台手とする複素環基を表す。]

【特許請求の箇用】

【請求項1】 下記一般式[1]で示される有機エレク トロルミネッセンス素子用発光材料。

一般式[1]

【化1】

ŀ

(2)

【式中、R'~R'は、それぞれ独立に、水素原子、ハ ロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換も 20 しくは未置換のアルコキシ益、置換もしくは未置換のア ミノ基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未 置換の縮台多環基を表す。また、隣接する置換基局士 で、飽和もしくは不飽和の環を形成しても良い。X'~ X' は、それぞれ独立に、直接結合、-O-、-S-、 >C=0, >SO₂, -(CH₂)₄, <math>-O-(CH₂)- (ここで、xおよびyは、それぞれ独立に0~20 の正の整数を表すが、x+y=0となることはな (-,), -P-. >P=O. >S:R"(R"). NR 未置換の脂肪族環残基を表す。]

【請求項4】 一対の電極間に発光層または発光層を含 む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクト ロルミネッセンス素子において、発光層が、請求項1~ 3いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用 発光材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセ

【請求項5】 芳香族三級アミン誘導体および/または フタロシアニン誘導体を含有する層を、発光層と陽極と ネッセンス素子。

【請求項6】 金属錯体化合物および/または含窒素五 員環誘導体を含有する層を、発光層と陰極との間に形成 してなる請求項4もしくは5記載の有機エレクトロルミ ネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は平面光源や表示に使 用される有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子用 発光材料および高輝度の発光素子に関するものである。 50 【0005】また、有機EL素子の骨色発光材料として

* 【式中、AないしDは、置換もしくは未置換のアルキル 基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換 の縮合多環基。AとBもしくはCとDが一体となって窒 索原子を結合手とする複素環基を表す。]

【論求項2】 一般式[1]のAないしDが、置換もし くは未置換の単環基である有機エレクトロルミネッセン ス素子用発光材料。

【韻求項3】 下記一般式〔2〕で示される有機エレク トロルミネッセンス索子用発光材料。

一般式[2]

【化2】

[0002]

【従来の技術】有機物質を使用したEL素子は、固体発 光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が 有望視され、多くの開発が行われている。一般に E L は、発光層および該層をはさんだ一対の対向電極から構 成されている。発光は、両電極間に電界が印加される と、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入 される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結 台し、エネルギー単位が伝導帯から価電子帯に戻る際に エネルギーを光として放出する現象である。

【0003】従来の有機EL素子は、無機EL素子に比 **) 置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは 30 べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。 また、特性劣化も着しく実用化には至っていなかった。 近年、10 V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率 を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL 素子が報告され、関心を集めている(アプライド・フィ ジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年 参照)。この方法は、金属キレート錯体を発光層、アミ ン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光 を得ており、6~7 Vの直流電圧で駆動可能であり、最 大発光輝度は数1000(cd/m゚)、最大発光効率 の間に形成してなる請求項4記載の有機エレクトロルミ 40 は1.5 (Im/W)を達成して、実用領域に近い性能 を持っている。

> 【0004】しかしながら、現在までの有機EL素子 は、構成の改善により発光強度は改良されているが、未 だ充分な発光輝度は有していない。また、繰り返し使用 時の安定性に劣るという大きな問題を持っている。これ は、例えば、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ア ルミニウム錯体 (Ala3) 等の金属キレート錯体が、 電界発光時に化学的に不安定であり、陰極との密着性も 悪く、短時間の発光で大きく劣化していた。

1/1

(3)

は、アントラセン、テトラフェニルブタジエン、スチルベン、ビススチリル、シクロベンタジエン、オキサジアゾール等の骨格を有する材料が提案されているが、発光効率。最大発光輝度等も充分ではなく、実用的には大きな問題がある(次世代デバイス研究会編集、「有機EL 素子開発戦略」株式会社サイエンスフォーラム発行、169頁、1992年)。以上の理由により、大きな発光輝度を持ち、長寿命の発光が可能な有機EL素子の開発のために、優れた発光能力を有し、耐久性のある発光材料の開発が望まれている。

[0006]

i

【発明が解決しようとする課題】本発明は、発光輝度が高く、発光寿命の長い有機EL素子の提供にある。本発明者らが鋭意検討した結果、一般式[1]もしくは一般式[2]で示される有機EL素子用発光材料を発光層に使用した有機EL素子の発光輝度が高く、発光寿命の長いことを見いだし本発明を成すに至った。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明は、下記一般式 [1]で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用 20 発光材料に関する。 *

*一般式[1] 【化3】

[式中、AないしDは、置換もしくは未置換のアルキル 10 基. 置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換 の宿合多環基. AとBもしくはCとDが一体となって窒 素原子を結合手とする複素環基を表す。]

【0008】さらに本発明は、一般式[1]のAないし Dが、置換もしくは未置換の単環基である有機エレクト ロルミネッセンス案子用発光材料である。

【0009】さらに本発明は、下記一般式 [2]で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料である。

一般式 [2]

【化4】

[式中、R'~R'は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアシュ生、置換もしくは未置換の単環差、置換もしくは未置換の縮合多環差を表す。X'~X'は、それぞれ独立に、直接結合、-O-、-S-、>C=O、>SO、、-(CH、)、-(ここで、xおよびyは、それぞれ独立に0~20の正の整数を表すが、x+y=0となることはない。)、-P-、>P=O、>SiR'(R'')、NR''、置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは未置換の脂肪族環境基を表す。]

【0010】さらに本発明は、一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が、上記有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0011】さらに本発明は、芳香族三級アミン誘導体 および/またはフタロシアニン誘導体を含有する層を、 発光層と陽極との間に形成してなる上記有機エレクトロ ルミネッセンス素子である。 【0012】さらに本発明は、金属錯体化合物および/ または含窒素五員環誘導体を含有する層を、発光層と陰 極との間に形成してなる上記有機エレクトロルミネッセ ンス素子である。

【発明の実施の形態】

【0013】一般式 [1]の化合物のA~Dもしくは一般式 [2]のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、secーブチル基、tertーブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、ベンジル基等の炭素数1~20の直鎖状、分枝状アルキル基がある。

【0014】一般式 [2]のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、sec-ブチレン基、tert-ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ステアリレン基等の炭素数1~20の直鎖状、分枝状アルキレン基がある。

【0015】一般式[1]の化合物のA~Dもしくは一般式[2]の単環基としては、単環シクロアルキル基、単環アリール基、単環複素環基等がある。単環シクロアルキル基としては、シクロブチル基、シクロペンチル 50 基、シクロペキシル基、シクロペプチル基、シクロオク

チル基等の炭素数4~8のシクロアルキル基がある。 【りり16】単環アリール基としては、フェニル基があ る。単環複素環盤としては、チオニル基、チオフェニル 基。プラニル葉。ピロリル基、イミダゾリル基。ピラゾ リル蟇、ピルジル基、ピラジニル基」ピリミジル基、ピ リダジニル基。オキサゾリル基、チアゾリル基。オキサ ジアゾリル基。チアジアゾリル基、イミダゾリル基等が ある.

【0017】一般式 [1] の化合物のA~Dもしくは一 般式 [2] の縮合多環基としては、縮合多環アリール 基、縮合多環搜索環基、縮合多環シクロアルキル基等が ある。縮台多環アリール基としては、ナフチル基、アン トラニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、ア セナフチル基。アズレニル基、ヘブタレニル基。アセナ フチレニル基。ビレニル基等がある。

【0018】縮合多環復素環基としては、インドリル 基、キノリル基、イソキノリル基、フタラジニル基、キ ノキサラニル墓、キナゾリニル基、カルバゾリル墓、ア クリジニル基。フェナジニル基、フルフリル基。イソチ キサジニル基。ベンゾオキサゾリル基。ベンゾチアゾリ ル基、ベンゾイミダゾリル基等がある。

【りり19】上記アルキル益、単環基、縮合多環基、ま たはAとBもしくはCとDが一体となった窒素原子を結 台手とする複素環基への置換基、もしくは一般式 [2] で示される化合物のR'~R'®として以下のものがあ る。ハロゲン原子として、フッ素、塩素、臭素、ヨウ 素。置換もしくは未置換のアルキル基として、メチル 基、エチル基、プロピル基、ブチル基、Sec-ブチル 基.tert-ブチル基.ペンチル基.ヘキシル基、ヘ=30=リル基、イソキサゾリル基.フラザニル基、フェノキサ プチル基、オクチル基、ステアリル基、トリクロロメチ ル基、トリフロロメチル基、シクロプロピル基、シクロ ヘキシル基、1、3 - シクロヘキサジエニル基、2 - シ クロペンテン-1-イル基、2、4-シクロペンタジエ ンー【ーイリデニル基、ベンジル基、ジメチルベンジル 基、ジ(トリプロロメチル)ベンジル蓋等。

【0020】置換もしくは未置換のアルコキシ基とし て、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n‐ブト キシ基、tert‐ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘ キシルオキシ基、ステアリルオキシ基、トリフロロメト 40 キシ基等。置換もしくは未置換のチオアルコキシ基とし て、メチルチオ益、エチルチオ基、プロピルチオ益、ブ チルチオ基、Secーブチルチオ基、tert-ブチル チオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチ オ基、オクチルチオ基等。

【0021】モノもしくはジ置換アミノ基として、メチ ルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジェ チルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ 基。フェニルメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジ トリルアミノ芸、ジベンジルアミノ芸、ビス(アセトキ 50 とを塩基および触媒を溶媒中で反応させて、一般式

シメチル) アミノ基、ビス (アセトキシエチル) アミノ 基、ビス(アセトキシプロビル)アミノ基等。

【0022】置換もしくは未置換のアリールオキシ基と して、フェノキシ基、p-tert-ブチルフェノキシ 基、4-メチルフェノキシ益等がある。置換もしくは未 置換のアリールチオ基として、フェニルチオ基。4-メ チルフェニルチオ基等。

【0023】置換もしくは未置換のアリール基として は、フェニル益、ピフェニル基、ターフェニル益、4-10 メチルチオフェニル基、3、5-ジシアノフェニル基、 o‐、m‐, p‐トリル益、キシリル益、o‐、m‐, p-クメニル基、4-ベンジルフェニル基、4-ジメチ ルベンジル基、メシチル基、ペンタレニル基、インデニ ル基、ナフチル基、アズレニル基、ヘブタレニル基、ア セナフチレニル墓、フェナントレニル墓、フルオレニル 基、アントリル基、アントラキノリル基、3-メチルア ントリル基、トリフェニレル基、ピレニル基、クリセニ ル益、ピセニル益、ペリレニル基、ペンタフェニル基、 ペンタセニル基、テトラフェニレニル基、ヘキサフェニ アゾリル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、フェノ 20 ル基、ヘキサセニル基、ルビセニル基、コロネニル基、 トリナフチレニル基、ヘブタフェニル基、ヘブタセニル 基、ビラントレニル基、オバレニル基等。

> 【0024】置換もしくは未置換の搜索環基として、チ オニル基、チオフェニル基、フラニル基、ピロリル基、 イミダゾリル益、ピラゾリル基、ピルジル基、ピラジニ ル基、ピリミジル基、ピリダジニル基、インドリル基、 キノリル基、イソキノリル基、フタラジニル基、キノキ サラニル基、キナゾリニル基、カルバゾリル基、アクリ ジニル基、フェナジニル基、フルフリル基、イソチアゾ ジニル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル 基、ベンゾイミダゾリル基、2-メチルピルジル基、3 -シアノピリジル基、オキサゾリル葉、チアゾリル基、 オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、イミダゾリル

【0025】特に、一般式〔1〕もしくは一般式〔2〕 で示される化合物の中で、芳香族環を有している置換基 を持つ、もしくは置換基同士で芳香族環を形成している 化合物は、ガラス転移点温度や融点温度が高くなり、有 機EL素子の発光材料として使用した場合、高い発光類 度を示し、長時間発光させる際にもジュール熱による素 子の劣化に対して有利である。本発明の化合物は、これ ちの置換基に限定されるものではない。

【0026】本発明の一般式[1]もしくは一般式 [2]で示される化合物の合成方法の例を以下に示す。 【0027】9、10-ビス(4-ハロゲノフェニル) アントラセンと置換基を有しても良いジアミン誘導体、 もしくは9、10-ビス(4-アミノフェニル)アント ラセンと置換基を有しても良いハロゲン化された誘導体

[1]もしくは一般式[2]の化合物を合成する。また、アントラセン誘導体に代えてアントラキノン誘導体からも合成することができる。塩基としては、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウムまたはアンモニア水等を使用することができる。触媒としては、銅粉、塩化第一銅、スズ、塩化第一スズ、ビリジン、三塩化アルミニウムまたは四塩化チタンがある。溶媒は、ニトロベンゼン、ジメチルホルアミド、**

* 1. 3-ジメチルー2-イミダゾリジノン、ベンゼン、 トルエン、キシレン等の高沸点溶媒であればいずれでも 良い。

【0028】以下に、本発明の化合物の代表例を表1に 具体的に示すが、本発明は、この代表例に限定されるものではない。

[0029]

【表1】

	化学構造
(1)	n-C _d H ₉
(2)	C ₂ H ₅
(8)	
(4)	

[0030]

[0031]

特闘平9-268283

(7)

[0032]

(8) 特開平9-268283

В		14
	化学特益	
(13)		
(14)		
(16)		
{16}		

[0033]

(9) 特別平9-268283

15		

	化学構造
(17)	
(18)	
(19)	
(20)	

[0034]

(10)

特開平9-268283

17

(2 1)

(2 2)

(2 3)

(2 4)

(2 4)

[0035]

(11)

特開平9-268283

19	20
	化学梅油
(25)	
(26)	
(27)	
(28)	000-010-000

[0036]

(29) (29) (30) (31) (32) (32)

(12)

[0037]

(13)

特別平9-268283

23	(15)	24
	化学構造	
(33)		
(34)	000000000000000000000000000000000000000	
(35)		
(36)	#CO-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0	

[0038]

25		26
	化学構造	
(87)		}-аң }-сң
(98)	CH2O CH2O CH2O CH2O CH2O CH2O CH2O CH2O	
(39)	CH ₂ SCH ₂ SCH	
(40)	О-си ₂ оси ₂ О-си ₂ оси	·••

【0039】本発明の一般式 [1]もしくは一般式 [2]で示される化台物は、固体状態で発光の濃度消光が少なく、電界印加時においても安定な化台物であるので、電界発光型素子の発光材料として優れている。また、正孔注入性も良く、正孔輸送型発光材料として有効に使用できる。また、発光層中に、他の正孔注入材料、電子注入材料、発光材料もしくはドービング材料を使用してもさしつかえない。

【0040】有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機障膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した。正孔、もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。多層型は、(陽極/正孔注入層/発光層 層、電子注入層(隔極)、(陽極/発光層/陰極)、(陽 50 成されても良い。

極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極)の多層構成で積層した有機EL素子がある。一般式[1]および一般式[2]の化台物は、有効な発光材料として発光層に使用できる。

【0041】発光層には、必要があれば、本発明の一般 40 式[1]もしくは一般式[2]の化合物に加えて、さらなる発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注 入材料を使用することもできる。有機EL素子は、多層 構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命 の低下を防ぐことができる。必要があれば、発光材料、 ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合 わせて使用することが出来る。また、ドーピング材料に より発光輝度や発光効率の向上、および育色から赤色までの発光を得ることもできる。また、正孔注入層、発光 層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形 50 成されても良い。

【0042】有機EL素子の陽極に使用される導電性材 料としては、4eVより大きな仕事関数を持つものが遺 しており、炭素、アルミニウム、パナジウム、鉄、コバ ルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジ ウム等およびそれらの合金、ITO基板、NESA基板 に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、 さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性 も脂が用いられる。

【0043】陰極に使用される導電性材料としては、4 e Vより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグ 10 できる発光材料またはドービング材料としては、アント ネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリ ウム、リチウム、ルテニウム、マンガン等およびそれら の合金が用いられる。合金としては、マグネシウムー 銀。マグネシウムーインジウム、リチウムーアルミニウ ム、等があるがこれらに限定されるものではない。陽極 および陰極は、必要があれば二層以上で形成されていて も良い。

【りり44】有機EL素子では、効率良く発光させるた めに、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充 ことが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用 して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が 確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を 10%以上にすることが望ましい。 基板は、機械的、熱 的強度を有し、透明なものであれば限定されるものでは ないが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン、ポリ エーテルサルフォン、ポリプロピレン等の透明樹脂があ げられる。

【0045】本発明に係わる有機EL素子の各層の形成 は、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング 等の乾式成膜法や、スピンコーティング、ディッピング 等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができ る。膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切 な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すざると、一定 の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率 が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生し て、電界を印加しても充分な発光輝度が得られない。通 第の膜厚は5 n mから 1 θ μ m の範囲が適しているが、 10 nmから0.2 umの範囲がさらに好ましい。 【0046】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料 を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、 ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散させて薄膜 を形成するが、その密媒はいずれであっても良い。ま た。いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜の ピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用して も良い。使用できる樹脂としては、ポリスチレン、ポリ カーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリア ミド、ポリウレタン、ポリスルフォン、ポリメチルメタ クリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の 絶縁性樹脂、ポリーN-ビニルカルバゾール、ポリシラ 50 -(4-メチルフェニル)-1,1.-フェニル-4,

ン等の光導電性樹脂、ボリチオフェン、ボリピロール等 の導電性樹脂を挙げることができる。また、添加剤とし ては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げるこ とができる。

28

【0047】本有機EL素子は、発光層、正孔注入層、 電子注入層において、必要があれば公知の発光材料、ド ービング材料、正孔注入材料、電子注入材料を使用する ことができる。

【0048】一般式〔1〕の化合物と共に発光層に使用

ラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラ セン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ベリレ ン。プタロペリレン、ナブタロペリレン、ペリノン、フ タロベリノン。ナフタロベリノン、ジフェニルブタジエ ン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジア ゾール、アルダジン、ピスペンゾキサゾリン、ピススチ リル、ピラジン、シクロペンタジェン、キノリン金属錯 体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯 体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセ 分透明にすることが望ましい。また、墓板も透明である。20、ン、ジアミノカルパゾール、ピラン、チオピラン、ポリ メチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシ ノイド化合物。キナクリドン、ルブレン、ベンジジン型 トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルア ミン、ジアミン型トリフェニルアミンおよび公知の蛍光 色素等があるが、これらに限定されるものではない。 【0049】正孔注入材料としては、正孔を輸送する能 力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層または発光 材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成 した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を 30 防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が挙げられ る。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシア ニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキ サジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾ ロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、 テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジア ゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリール アルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリ フェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミ ン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導 40 体、およびボリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電 性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定され るものではない。

【0050】本発明の有機EL素子において、さらに効 果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体もしく はフタロシアニン誘導体である。具体的には、芳香族三 級アミン誘導体としては、トリフェニルアミン、トリト リルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N'-ジフ -ビフェニル-4、4'-ジアミン、N、N、N'N'

١

4' -ジアミン、N, N、N' N' - (4-メチルフェ ニル)-1,1'-ピフェニル-4、4'-ジアミン、 N、N'ージフェニルーN、N'ージナフチルー1, 1'-ピフェニルー4, 4'-ジアミン、N, N'- $(x \neq h) - N$, $N' - (4 - n - f \neq h) - x$ ニル) -フェナントレン-9, 10-ジアミン、N、N ービス(4 ージー4 ートリルアミノフェニル)-4 -フ ェニルーシクロヘキサン等。もしくはこれらの芳香族三 級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマー等が あるが、これらに限定されるものではない。フタロシア 10 ルオキサジアゾリル)] ベンゼン、1、4ービス [2-ニン (Pc)誘導体としては、H2Pc、CuPc、C oPc, NiPc, ZnPc, PdPc, FePc, M nPc, CIAIPc, CIGaPc, CIInPc, CISnPc. Cl. SiPc, (HO) AIPc, (HO) GaPc, VOPc, TiOPc, MoOP c. GaPc-O-GaPc等のフタロシアニン誘導体 およびナフタロシアニン誘導体等があるが、これらに限 定されるものではない。

【0051】電子注入材料としては、電子を輸送する能 力を持ち、陰極からの電子注入効果、発光層または発光 20 材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成 した励起子の正孔注入層への移動を防止し、かつ薄膜形 成能力の優れた化合物が挙げられる。例えば、フルオレ ノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピ ランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、ト リアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン 酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、 アントロン、金属錯体化合物等とそれらの誘導体がある が、これらに限定されるものではない。また、正孔往入 材料に電子受容性材料を、電子注入材料に電子供与性材 30 料を添加することにより増感させることもできる。

【0052】本発明の有機EL素子において、さらに効 果的な電子注入材料は、金属錯体化合物もしくは含窒素 五員環誘導体である。具体的には、金属錯体化合物とし ては、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8 -ヒドロキシキノリナート) 亜鉛、ビス(8-ヒドロキ シキノリナート) 銅、ビス (8-ヒドロキシキノリナー ト) マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート) アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキ ノリナート) ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ [h] キノリナート) ベリリウム、ビス(10-ヒドロ キシベンゾ [h] キノリナート) 亜鉛、ビス(2 - メチ ルー8ーキノリナート) クロロガリウム、ビス(2ーメ チル-8-キノリナート) (o-クレゾラート) ガリウ ム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフ トラート) アルミニウム、ビス(2-メチルー8-キノ リナート) (2-ナフトラート) ガリウム等があるが、 これらに限定されるものではない。また、合窒素五具詩 導体としては、オキサゾール、チアゾール、オキサジア 50 モフェニル) アントラセン7.9部、N-フェニルベン

ゾール、チアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が 好ましい。具体的には、2、5-ビス(1-フェニル) -1.3,4-オキサゾール、ジメチルPOPOP、 2.5-ビス(1-フェニル)-1.3,4-チアゾー ル. 2, 5-ビス(1-フェニル) -1, 3, 4-オキ サジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニ ル) -5-(4"-ピフェニル) 1、3、4-オキサジ ーオキサジアゾール、1、4ービス[2-(5-フェニ (5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブ チルベンゼン]. 2-(4'-tert-ブチルフェニ ル) -5-(4"-ピフェニル) -1、3,4-チアジ アゾール、2、5ービス(1ーナフチル)-1、3,4 ーチアジアゾール、1、4-ビス「2-(5-フェニル チアジアゾリル)] ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル) $-5-(4^- - ビフェニル) - 1$ 3、4-トリアゾール、2、5-ビス(1-ナフチル) -1、3,4-トリアゾール、1,4-ビス[2-(5 -フェニルトリアゾリル)] ベンゼン等があるが、これ ちに限定されるものではない。

【0053】本有機EL素子において、一般式〔1〕も しくは一般式 [2] の化合物の他に、発光材料、ドービ ング材料、正孔注入材料および電子注入材料の少なくと も1種が同一層に含有されてもよい。また、本発明によ り得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対 する安定性の向上のために、索子の表面に保護層を設け たり、シリコンオイル等を封入して素子全体を保護する ことも可能である。

【0054】以上のように、本発明では有機EL素子に 一般式[1]もしくは一般式[2]の化合物を用いたた め、発光効率と発光輝度を高くできた。また、この素子 は熱や電流に対して非常に安定であり、さらには低い駆 動電圧で実用的に使用可能の発光輝度が得られるため、 従来まで大きな問題であった劣化も大幅に低下させるこ とができた。

【0055】本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビ等 のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、 復写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器 ノリナート)アルミニウム。トリス(8-ヒドロキシキ 40 類等の光源、表示板、標識灯等への応用があり、その工 葉的価値は非常に大きい。

> 【0056】本発明の材料は、有機EL素子、電子写真 感光体、光電変換案子、太陽電池、イメージセンサー等 の分野においても使用できる。

[0057]

【実施例】以下に、実施例に基づき本発明を詳細に説明 する。本実施例中の部とは、重量部を示す。

【0058】 化合物 (3) の合成方法

ニトロベンゼン30部中に、9,10-ビス(4-ブロ

1/1

(17)

特開平9-268283

ジルアミン5.5部、炭酸カリウム4部、銅粉0.5部 を加え、窒素雰囲気下205℃で15時間機拌した。そ の後、得られた褐色の固体をトルエンで抽出を行い、滤 縮し、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーに*

*より精製し、n-ヘキサンで再結晶を行い、黄緑色の蛍 光を有する粉末3.8部を得た。分子量分析の結果、化 合物(3)であることを確認した。以下に生成物の元素 分析の結果を示す。

32

元素分析結果

Cs. Hio No EUT

計算値(%): C:90.14 H:5.82 N:4.04 実験値(%): C:90.26 H: 5. 95 N:3.79

【1)()59】化合物(5)の合成方法

1、3-ジメチル-2-イミダゾリジノン100部中 に、9、10-ビス(4-アミノフェニル) アントラセ ン18部、ヨードベンゼン101部、塩化第一銅0.5 部、および水酸化カリウム22部を入れ、205℃で3 ①時間攪拌した。その後、500部の水で希釈し、徳 ※

※ 別、水洗した。その後、トルエンで抽出を行い、 遠縮 10 し、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーによ り精製して青色の蛍光を有する粉末21部を得た。分子

量分析の結果、化合物(5)であることを確認した。以

下に生成物の元素分析の結果を示す。

元素分析結果

CsoHisNi EUT

計算値(%): C:90.37 実験値(%): C:90.49

H: 5. 42 N:4.21

H: 5. 53 N:3.98

この化合物の赤外線吸収スペクトル (KBr錠剤法)を 図1に示す。

【0060】化合物(6)の合成方法

1、3-ジメチル-2-イミダゾリジノン50部中に、 9、1()-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン1 5部、m-ヨードトルエン150部、塩化第一銅り、5 部、および水酸化カリウム20部を入れ、205℃で3★

★ ()時間機拌した。その後、500部の水で希釈し、濾 20 別、水洗した。その後、トルエンで抽出を行い、濃縮 し、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーによ り精製して青色の蛍光を有する粉末25部を得た。分子 量分析の結果、化合物(6)であることを確認した。以 下に生成物の元素分析の結果を示す。

元素分析結果

Cs.H.N. EUT

計算値(%): C:89.96 H: 6. 15 N:3.89 実験値(%): C:90.05 H: 6. 21 N:3.74

図2に示す。

【0061】化合物 (7) の合成方法

ニトロベンゼン20部中に、9,10-ビス(4-ヨー ドフェニル) アントラセン8. 9部. 4, 4ージメチル -ジフェニルアミン5.9部、炭酸カリウム4部、銅粉 (). 5部を加え、窒素雰囲気下205℃で10時間機律☆

この化合物の赤外線吸収スペクトル(KBr錠剤法)を 30☆した。その後、得られた褐色の固体をトルエンで抽出を 行い、濃縮し、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラ フィーにより精製し、n-ヘキサンで再結晶を行い、青 緑色の蛍光を有する粉末3.5部を得た。分子量分析の 結果、化合物(7)であることを確認した。以下に生成 物の元素分析の結果を示す。

固体をトルエンで抽出を行い、濃縮し、シリカゲルを用

いたカラムクロマトグラフィーにより精製し、 n - ヘキ

サンで再結晶を行い、黄緑色の蛍光を有する粉末4.8

部を得た。分子量分析の結果、化合物(24)であるこ

とを確認した。以下に生成物の元素分析の結果を示す。

元素分析結果

Cs.H.N. EUT

計算値(%): C:89.96

実験値(%): C:89.9()

この化合物の赤外線吸収スペクトル (KBr錠剤法)を 図3に示す。

【0062】化合物 (24) の合成方法

ニトロベンゼン30部中に、9,10-ビス(4-ヨー ドフェニル)アントラセン8.9部.4.4-ジイソプ ロビル(2-フェニル)ジフェニルアミン12.2部、 炭酸カリウム4部、銅粉0.5部を加え、窒素雰囲気下◆

元素分析結果

C, H, N EUT

計算値(%): C:90.81

H: 6. 15 N:3.89 H: 6. 23 N:3.87 ◆205℃で15時間擬律した。その後、得られた褐色の

۱

(18)

特別平9-268283

33

実験値(%): C:90.95

【0063】実施例1

١

١

洗浄した I T O 電極付きガラス板上に、化合物 (7)、 2. 5-ビス(1-ナフチル)-1. 3, 4-オキサジ アゾール、ポリカーボネート樹脂(帝人化成:パンライ トK-1300)を2:3:5の比率でテトラヒドロフ ランに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚1() On mの発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を 10:1で混合した台金で膜厚150mmの電極を形成 して有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧5Vで 10 の発光輝度90(cd/m1)、最大発光輝度7500 (cd/m *). 発光効率(). 7 (1m/W) の青色発 光が得られた。

【0064】実施例2

洗浄した | T〇電極付きガラス板上に、化合物(9)を 塩化メチレンに溶解させ、スピンコーティング法により 膜厚50nmの発光層を得た。次いで、トリス(8-ヒ ドロキシキノリナート) アルミニウム錯体(Alq3) を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、そ の上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で 20 膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。 正孔注入層および発光層は10°Torrの真空中で、 基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電 圧5 Vでの発光輝度200 (cd/m³)、最大発光輝 度13000(cd/m゚)、発光効率1.2(1m/ ♥)の育色発光が得られた。

【0065】実施例3

洗浄した | T〇電極付きガラス板上に、化合物(41) を真空蒸着して、膜厚40 nmの正孔注入層を形成し た。次いで、化合物(24)を真空蒸着して膜厚40n 30 mの発光層を形成し、さらにAlg3を真空蒸着して、 膜厚40nmの電子注入層を形成した。その上に、マグ ネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100n mの電極を形成して有機 E L素子を得た。各薄膜層は、 10°Torrの真空中、 基板温度室温の条件下で蒸着 した。この素子は、直流電圧5 V での発光輝度380 (cd/m¹),最大発光輝度18500(cd/ m')、発光効率1.9(1m/W)の育色発光が得ら ntc.

H: 6. 82 N: 2. 77

化合物(41)

【0067】実施例4~43

洗浄したITO電極付きガラス板上に、下記化学構造で 示される化合物(42)を真空蒸着して、膜厚40nm の正孔注入層を得た。次いで、発光材料として表2の化 合物を真空蒸着して膜厚40nmの発光層を得た。さら に、下記化学構造で示される化合物(18)を真空蒸着 して膜厚40nmの電子注入層を作成し、その上に、マ グネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150 nmの膜厚の電極を形成して有機EL素子を得た。各層 は10°Torrの真空中、基板温度室温の条件下で蒸 着した。この素子の発光特性を表2に示す。表2の発光 輝度は直流電圧5 VED可時の輝度であり、本実施例の有 機Eし素子は、全て高い発光効率の青色発光素子であっ tc.

[0068] [116]

化合物 (42) [0069]

[化7]

化合物 (43)

[0070]

【表2】

40

1/1

(19)

特開平9-268283

曳斃例	化合物	発光理度 (cd/m²)	を (c d / m ²)	発光効率 (1m/W)
4	(1)	490	21. 000	2. 0
5	(2)	510	22, 000	2. 2
ß	(3)	600	81.000	3. 1
7	(4)	590	29.000	2. 9
8	(5)	620	33.000	3. 3
9	(6)	650	30.000	3.5
10	(7)	880	35.000	4. 2
1 1	(8)	660	31,000	3. 2
12	(8)	730	31.000	3. 0
13	(10)	810	34.000	3.8
14	(11)	780	30,000	3. 6
1.5	(12)	800	33.000	3.4
16	(13)	770	41,000	3.0
F 7	(14)	720	37.000	2.9
18	(15)	740	36,000	3. 0
19	(16)	750	33.000	2. B
20	{17}	730	34,000	3.0
21	(18)	680	29.000	2.8
22	(19)	800	39,000	3.8

発光環度と発光効率は直接5 (V) 印放時の領を示す。

[0071]

実施併	化合物	免光部皮 (cd/m²)	最大発光準度 (c d / m ^t)	発光効率 (im/W)
23	(20)	780	37. 000	3.7
24	(21)	770	31.000	3. 2
25	(22)	930	35, 000	4.0
26	(23)	900	34.000	3. в
27	(24)	960	39.000	4. 2
28	(25)	930	37,000	3 8
29	(26)	900	37.000	3. 7
30	(27)	880	34,000	3 4
3 1	(26)	890	37, 000	3. 5
3 5	(29)	910	38, 000	3. 2
33	(30)	850	33, 000	3. 4
3 4	(31)	820	34, 000	3. 6
35	(32)	850	36.000	3. 7
30	(33)	900	39. 000	3.7
37	(34)	880	34,000	3 4
38	(35)	850	33, 000	3. 5
39	(36)	820	37, 000	3 5
40	(37)	800	41.000	4. 2
4 1	(38)	880	42.000	3. 6
4 2	(39)	830	39,000	3. 3
43	(40)	820	37, 000	3. 6

発光輝度と発光効率は直流5 (V) 印知時の復を示す。

【0072】実施例44

洗浄した I T O 電極付きガラス板上に、化合物(42)を真空蒸着して、膜厚40 n mの正孔注入層を得た。次いで、発光材料として化合物(25)を真空蒸着して膜厚40 n mの発光層を得た。さらに、2,5-ビス(1ーナフチル)-1,3,4-オキサジアゾールを真空蒸着して、膜厚40 n mの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと観を10:1で混合した合金で膜厚150 n mの電極を形成して有機E L 素子を得た。この素子は、直流電圧5 V での発光輝度900(c d/m²)、最大発光輝度27300(c d/m²)、発光効率2.8(1 m/W)の育色発光が得られた。

【0073】実施例45

洗浄した | T O 電極付きガラス板上に、化合物(42) 40 電子注入層として A | q3を使用する以外は、実施例4を真空蒸着して、膜厚40 n mの正孔注入層を得た。次 は、直流電圧 5 V での発光輝度 4 9 0 c d / m²、最大厚40 n mの発光層を得た。さらに、2,5 - ビス(1 ーナフチル) - 1,3,4 - オキサジアゾールを真空蒸 (1 m/W)の青色発光が得られた。

【0074】実施例46

除極用電極として、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金に替えてアルミニウムとリチウムを30:1で混合した合金を使用する以外は、実前例44と同様の方法で有級EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5 Vでの発光輝度950cd/m4、最大発光輝度290 (20)

特開平9-268283

38

(10) (cd/m')、発光効率3.()(1m/W)の青色発光が得られた。

【0075】実施例47

IT○電極と化合物(42)との間に、無金属フタロシアニンの膜厚5 nmの正孔注入層を真空蒸着法により設ける以外は、実施例4と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5 Vでの発光輝度900 cd/m³、最大発光輝度22200(cd/m³)、発光効率2.5(Im/W)の青色発光が得られた。実施例44の有機EL素子に比べて、低電圧印加時での発 10光輝度が高く低電圧駆動に有利である。

【0076】比較例1

【0077】比較例2

洗浄したIT〇電極付きガラス板上に、化合物(42)を真空蒸着して、腹厚50nmの正孔注入層を形成した。次いで、9、10-ジフェニルアントラセンを真空蒸着して腹厚50nmの発光層を形成した。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各薄膜層は、10-Torrの真空中、基板温度室温の条件下で30蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度2(cd/m²)、最大発光輝度2500(cd/m²)、発光効率0.15(1m/W)の青色発光が得られた。しかしながら、この発光素子の発光面に多くのダークスポットが存在し、発光素子としての品質が善しく劣っている。

【0078】比較例3

発光材料として、9,10-ジフェニルアントラセンを使用する以外は、実施例4と同様の方法で、有機EL素子を作製した。との素子は、直流電圧5Vでの発光輝度60cd/m³、最大発光輝度5800(cd/m³)、発光効率0、45(Im/W)の青色発光が得られた。比較例2と同じく、この発光素子の発光面に多くのダークスポットが存在し、発光素子としての品質が著しく劣っている。

【10079】本実施例で示された有機EL素子は、最大 発光輝度10000 (cd/m²)以上の発光が得ち れ、全て高い発光効率を得た。本実施例で示された有機 EL素子を、3(mA/cm~)で連続発光させたとこ ろ、1000時間以上も初期発光輝度の半分以上の輝度 を観測できた。しかしながら、比較例の有機EL素子 を、同条件で発光させたところ、500時間以下で初期 発光輝度の半分以下の輝度まで減衰した。これは、本発 明の一般式[1]および一般式[2]で示される発光材 料は、蛍光量子効率が極めて高いので、この発光材料を 使用した素子は、低電流領域での高輝度発光が可能にな り、素子の寿命の向上を達成することができた。本発明 の有機EL素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化 を達成するものであり、併せて使用される発光材料、ド ービング材料、正孔注入材料、電子注入材料、増感剤、 樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するもので はない。

[0080]

【発明の効果】本発明の有機EL素子材料を発光材料と して使用した有機EL素子は、従来に比べて高い発光効 の 率で高輝度の青色発光を示し、長寿命の有機EL素子を 得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】化台物(5)の赤外線吸収スペクトル。

【図2】化合物(6)の赤外線吸収スペクトル。

【図3】化合物(7)の赤外線吸収スペクトル。

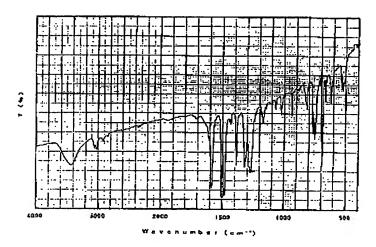
1/1

...

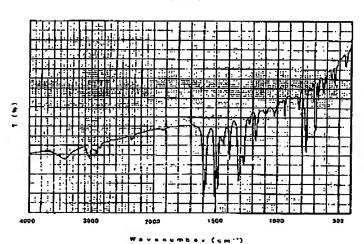
(21)

特開平9-268283

[21]



[図2]



(22)

特闘平9-268283

[図3]

